

Translation

of

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 172507/1984

Laid-Open Date: September 29, 1984

Title of the Invention: Process for producing polypropylene

Application No. 47255/1983

Application Date: March 23, 1983

Inventors: Shigeki Nagamatsu et al

Applicant: Mitsui Petrochemical Industry Kabushiki Kaisha

## 2. Claim

(1) A process for polymerizing propylene which comprises polymerizing propylene in two stages by the use of a Ziegler catalyst to produce polypropylene of which the total has an intrinsic viscosity of 1.2 to 7dl/g and a molecular weight distribution Mw/Mn of 6 to 20, one stage comprising producing polypropylene having an intrinsic viscosity (determined in decalin at 135°C) 1.8 to 10dl/g and an isotacticity of 97.5% by weight or more in a proportion of 35 to 65% by weight of the total, and the other stage comprising producing polypropylene having an intrinsic viscosity of 0.6 to 1.2dl/g and an isotacticity of 96.5% by weight or more in a proportion of 65 to 35% by weight of the total.

## 3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a process for producing polypropylene improved in rigidity, processability, heat resistance, etc.

There have been proposed several processes for

polymerizing or mixing two kinds of polypropylene having a different molecular weight in a multi-stage for improving formability of polypropylene. For example, according to Japanese Patent Publication No.37696/1975, there is proposed a composition of a polypropylene having an intrinsic viscosity of 0.55 to 1.2 and a polypropylene having an intrinsic viscosity of 1.4 to 5. The purpose of said proposal is to provide a polypropylene composition excellent in rigidity, without significantly deteriorating properties such as transparency or heat-resistance. However, in a composition in which polypropylenes are simply blended as substantially disclosed in this publication, rigidity does not reach a sufficient value and, in addition, transparency and impact resistance have not yet exhibited a sufficiently satisfactory performance. On the other hand, as one example of proposals as to multi-stage polymerization, there is, for example, Japanese Patent Laid-Open Publication No.7406/1983, in which such an advantage can be obtained that a satisfactory formability is provided, while maintaining rigidity, impact resistance, transparency, heat resistance, etc. However, according to the substantial disclosure of this proposal, in view of integral balance of rigidity, impact resistance, transparency and formability, a sufficiently satisfactory performance cannot yet be exhibited.

We have minutely studied the disadvantage of the conventional techniques and, as a result, found that it is

important that a multi-stage polymerization process should be adopted and isotacticity of polypropylene produced in each step should be raised to a very high degree. Particularly, we know that the production of high isotactic and low molecular weight polypropylene, which is difficult to produce with the use of catalysts for producing polypropylene in many conventional proposals, is one of important factors.

According to the present invention, there is offered a process for polymerizing propylene which comprises polymerizing propylene in two stages by the use of a Ziegler catalyst to produce polypropylene of which the total has an intrinsic viscosity of 1.2 to 7dl/g and a molecular weight distribution Mw/Mn of 6 to 20, one stage comprising producing polypropylene having an intrinsic viscosity (determined in decalin at 135°C) 1.8 to 10dl/g and an isotacticity of 97.5% by weight or more in a proportion of 35 to 65% by weight of the total, and the other stage comprising producing polypropylene having an intrinsic viscosity of 0.6 to 1.2dl/g and an isotacticity of 96.5% by weight or more in a proportion of 65 to 35% by weight of the total.

In the present invention Ziegler-type catalysts are used as a polymerization catalyst but must be those having an ability to produce high isotactic polypropylene not only in high molecular weight polypropylene but also in low molecular weight polypropylene as specified in the above. In this point, many conventionally well known catalysts are not suitable for usage. As one of usable catalysts, that

disclosed in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 181019/1981 is exemplified:

Polymerization of propylene is performed in two stages and in each stage slurry polymerization or gas phase polymerization is adopted. Particularly, slurry polymerization is preferably adopted.

In one stage of polymerization, there is produced a polypropylene having an intrinsic viscosity ( $\eta$ ) of 1.8 to 10dl/g, preferably 2 to 9dl/g and an isotacticity of 97.5% by weight or more, preferably 98% by weight. In the case of producing those having an intrinsic viscosity lower than the above range, it is not possible to obtain polyolefins having a large impact strength. In the case of producing those having a large intrinsic viscosity than the above range, it is impossible to obtain polypropylene improved in melt flowability. In the case of producing those having an isotacticity lower than the above range, it is impossible to produce polypropylene improved in rigidity and transparency. Meanwhile, in the present invention, isotacticity (II) is of the extraction residue of boiling n-heptane and in the case of producing in slurry polymerization, it may be good that the value of isotacticity of polypropylene insoluble in polymerization solvents is within the above range.

In the other polymerization stage, there is produced a polypropylene having an intrinsic viscosity of 0.6 to 1.2dl/g, preferably 0.7 to 1.2dl/g and an isotacticity of 96.5% by weight or more, preferably 97.0% by weight or more.

In the case of producing those having an intrinsic viscosity lower than the above range, it is impossible to obtain polypropylene having a large impact strength. In the case of producing those having an intrinsic viscosity larger than the above range, it is impossible to obtain polypropylene having an improved melt flowability and a large melt tension as well as an improved processability. Further, in the case of producing those having an isotacticity lower than the above range, it is impossible to produce polypropylene having an improved rigidity and transparency.

The production of the above-mentioned high molecular weight polypropylene and low molecular weight polypropylene is subsequently performed and although the order is optional, it is preferable to adopt a process to produce a low molecular weight polymer after the production of a high molecular weight polymer at the first stage because polymerisation operation is improved.

In each production stage producing a high molecular weight polypropylene and a low molecular weight polypropylene, it is important that each intrinsic viscosity is adjusted so that the total intrinsic viscosity and  $M_w/M_n$  (determined in accordance with GPC) may be 1.2 to 7dl/g, particularly 1.5 to 6dl/g and 6 to 20, particularly 7 to 20, respectively, in view of the total strength and processability. The production ratio of a high molecular weight polymer to a low molecular weight polymer is that the former is 65 to 35 parts by weight, preferably 60 to 40 parts

by weight, while the latter is 35 to 65 parts by weight, preferably 40 to 60 parts by weight (based on the sum of 100 parts by weight). When the production ratio is beyond the range, in the case that a low molecular weight polymer is less than 35 parts by weight, sufficient flowability (spiral flow) cannot be obtained and in the case that a high molecular weight polymer is less than 35 parts by weight, sufficient melt elasticity cannot be obtained.

According to the present invention, polypropylene improved in processability, rigidity, transparency and impact resistance can be produced and therefore it can be preferably used for an application such as films, blow molding products or injection molding products.

The present invention is more detailedly illustrated based on Examples.

Examples 1 to 5 and Comparative Examples 6 and 7

(1) Preparation of solid Ti catalyst component

4.8g of anhydrous magnesium chloride, 25.0 liters of decane and 23.4 liters of 2-ethylhexyl alcohol were subjected to heating reaction at 130°C for 2 hours to make a homogeneous solution. Then, to this solution was added 11.1g of anhydrous phthalic acid followed by stirring for mixing at 130°C for further 1 hour to dissolve the anhydrous phthalic acid into said homogeneous solution. The homogeneous solution thus obtained was cooled to room temperature and then the total amount was dropped to introduce into 200 liters of titanium tetrachloride maintained at -20 C. After

completing the introduction, the temperature of the mixed solution was raised to  $110^{\circ}\text{C}$  for 4 hours and at a point that reached  $110^{\circ}\text{C}$ , 2.7 liters of diisobutyl phthalate was added and thus maintained at the same temperature for 2 hours under stirring. After the completion of the 2-hour reaction, a solid part was collected by heat filtration and further suspended into 200ml of titanium tetrachloride followed by reacting at  $120^{\circ}\text{C}$  for 2 hours to collect a solid part by heat filtration and the solid part was sufficiently washed with hexane of  $110^{\circ}\text{C}$  until the concentration of free titanium compound in the solution became 0.1mmol/l or less. In accordance with the process mentioned in the above, a solid Ti catalyst component could be obtained.

(2) Preliminary polymerization treatment of catalysts

To 18 liters of hexane were added 2700mmol of triethyl aluminum, 540mmol of diphenyl dimethoxy silane and 270mmol in terms of titanium atom of said solid Ti catalyst component at  $25^{\circ}\text{C}$  and then 920ml of propylene was added for 1.5 hours. According to the result of analysis, a preliminary polymerization amount was 7.2g/mM-Ti.

(3) Process for producing polypropylene

There was used an apparatus comprising two continuous reactors A and B (capacity: 250 liters) which were connected in series. Into the reactor A were continuously introduced solid Ti catalyst component which was preliminarily polymerized in the above as a hexane slurry at a rate of 0.56mmol/hr in terms of Ti atom, triethyl aluminum at a rate

of 28mmol/hr as a hexane solution, diphenyldimethoxy silane at a rate of 2.8mmol/hr as a hexane solution and hexane at a rate of 27.3 liters/hr as the total. Then, into the reactor A, thus introduced was continuously introduced under a pressure propylene so that a pressure inside the reactor might be  $12\text{Kg/cm}^2\text{G}$  to polymerize at  $70^\circ\text{C}$ . By continuously adding hydrogen, an intrinsic viscosity  $[\eta]$  was adjusted. Into the reactor B were continuously introduced under a pressure propylene and hexane at a rate of 11 liters/hr to conduct polymerization at  $70^\circ\text{C}$ . By continuously adding hydrogen, an intrinsic viscosity  $[\eta]$  was adjusted. A slurry discharged from the reactor B was treated by means of a decanter to separate polymer and hexane and then the polymer was dried.

The result is shown in Table 1.

Then, to said polymer were added an antioxidant and a hydrochloric acid absorbing agent to pelletize by means of an extruder. The following properties of this polymer were determined.

**Spiral flow (cm):** An injection molding machine of 3 ounces was used to determine a distance reaching when injected at a resin temperature of  $260^\circ\text{C}$ , the first stage of an injection pressure of  $1000\text{Kg/cm}^2$  (5 seconds) and the second stage thereof of  $800\text{Kg/cm}^2$  (5 seconds) by the use of a semi-circular spiral mold having a diameter of a section of 4.8mm.

**Melt tension (g):** A melt tension tester made by Toyo

Seiki Co. was used to melt at a melting temperature of 230°C for extruding at a constant speed (piston lowering speed of 10mm/min) from a nozzle (hole diameter of 2.10mm, length of 8.00mm and cylinder inner diameter of 8.55mm). The material thus extruded via a load cell was withdrawn by a roller (outer diameter of 5.0cm) rotating at a constant speed (100rpm) and a stress thus generated was determined.

Yield point stress ( $\text{Kg/cm}^2$ ): In accordance with ASTM D 638, a specimen was prepared by injection molding by the use of a mold having a shape of ASTM 4 dumbbell and a thickness of 3.2mm.

Bending elasticity ( $\text{Kg/cm}^2$ ): In accordance with ASTM D 790, a specimen was prepared by injection molding by the use of a mold having a thickness of 3.2mm.

Thermal deformation temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ): In accordance with ASTM D 648, the result obtained is shown in Table 2.

#### Comparative Examples 1, 2 and 3

One continuous reactor having a capacity of 250 liters was used. Similarly as in Examples 1 to 5, the preparation of the solid Ti catalyst component and the preliminary treatment of the catalyst were conducted. Into the reactor were continuously introduced the solid Ti component preliminarily treated in the above at a rate of 0.56mmol/hr in terms of Ti atom as a hexane slurry, triethyl aluminum at a rate of 28mmol/hr as a hexane solution, diphenyl dimethoxy silane at a rate of 2.8mmol/hr as a hexane solution and hexane at a 27.3 liters/hr as the

total. Propylene was introduced under a pressure so that the pressure inside the reactor might be  $12\text{Kg/cm}^2\text{G}$  to conduct polymerization at  $70^\circ\text{C}$ . By continuously adding hydrogen, an intrinsic viscosity  $[\eta]$  was adjusted. A slurry discharged from the reactor was treated in the same manner as in Examples 1 to 5 to dry a polymer.

The result obtained is shown in Table 1.

Various properties were determined similarly as in Examples 1 to 5.

The result obtained is shown in Table 2.

Comparative Examples 4 and 5

An apparatus comprising two continuous reactors A and B (content of 250 liters) connected in series were used. Into the reactor A were continuously introduced titanium trichloride (TAC-101 made by Toho Titanium Co.) at a rate of  $218.4\text{mmol/hr}$  in terms of Ti atom, diethyl aluminum monochloride at a rate of  $655.2\text{mmol/hr}$  as a hexane solution and hexane at a rate of 27.3 liters as the total. Propylene was continuously introduced under a pressure so that a pressure inside the reactor might be  $12\text{Kg/cm}^2\text{G}$  to conduct polymerization at  $70^\circ\text{C}$ . By continuously adding hydrogen, an intrinsic viscosity  $[\eta]$  was adjusted. Into the reactor B were continuously introduced under a pressure hexane at a rate of 11 liters/hr. Propylene was introduced into the reactor B under a pressure so that the proportion of polymer produced in the reactor B might be 35 to 50wt% of in the sum of the polymer produced in the reactors A and B to conduct

polymerization at 70°C. By continuously adding hydrogen, an intrinsic viscosity  $[\eta]$  was adjusted. The slurry discharged from the reactor B was treated similarly as in Examples 1 to 5 to dry the polymer.

The result obtained is shown in Table 1.

Various properties were determined similarly as in Examples 1 to 5.

The result obtained is shown in Table 2.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—172507

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 10/06  
2/00

識別記号

庁内整理番号  
7823—4 J

③ 公開 昭和59年(1984)9月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリプロピレンの製造方法

大竹市御園一丁目2番5号

① 特 願 昭58—47255

⑦ 発 明 者 加藤章文

② 出 願 昭58(1983)3月23日

大竹市新町二丁目12番4号

⑧ 発 明 者 永松茂樹

⑩ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

山口県玖珂郡和木町和木二丁目  
4番8号

東京都千代田区霞が関3丁目2  
番5号

⑨ 発 明 者 神山政樹

⑪ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

ポリプロピレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) チーグラ型触媒を用いてプロピレンを二段階で重合することからなり、一方の段階において極限粘度(135℃のデカリン中で測定)が1.8ないし10dl/g、アイソタクテイシテイが97.5重量%以上のポリプロピレンを全体の35ないし65重量%の割合で製造し、他方の段階において極限粘度が0.6ないし1.2dl/g、アイソタクテイシテイが96.5重量%以上のポリプロピレンを全体の65ないし35重量%の割合で製造し、全体の極限粘度が1.2ないし7dl/g、分子量分布  $M_w/M_n$  が6ないし20のポリプロピレンを製造することを特徴とするプロピレンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、剛性、加工性、耐熱性等に優れ

たポリプロピレンの製造方法に関する。

ポリプロピレンの成形加工性を改良するために、分子量の異なる二種のポリプロピレンを多段階で重合する方法や混合する方法はすでにいくつか提案されている。例えば特公昭50-37696号によれば、固有粘度が0.55~1.2のポリプロピレンと固有粘度が1.4~5のポリプロピレンの組成物が提案されている。該提案の目的は透明性、耐熱性等の物性を著しくは低下させないで硬あるいは剛性の優れたポリプロピレン組成物を提供することにある。しかるにこの公報に具体的に開示されているポリプロピレン同志を単にブレンドした組成物では、未だ剛性が十分に大きいとは言えず、しかも透明性、耐衝撃性において充分満足すべき性能を示さない。一方、多段重合に関する提案の一例として、例えば特開昭58-7406号の提案があり、ポリプロピレン本来の剛性、耐衝撃性、透明性、耐熱性等を保持しながら良好な成形性を付与するという効果を得ている。しかしながら、この提案においても具体的な開示によれば、剛性、耐衝撃

性、透明性、成形性の総合的なバランスから見るときには充分満足すべき性能を示していない。

本発明者らは、このような従来技術の欠陥について詳細に検討した結果、多段重合法の採用とともに各段で製造するポリプロピレンのアイソタクティシテイを非常に高い水準にまで高めることが重要であることを見出すに至った。とりわけ従来提案の多くのポリプロピレン製造用触媒の使用によつては製造することが困難である高アイソタクティシテイの低分子量ポリプロピレンの製造が重要な要件の一つであることを知った。

本発明によれば、チーグラ型触媒を用いてプロピレンを二段階で重合することからなり、一方の段階において極限粘度(135℃のデカリン中で測定)が1.8ないし10dl/g、アイソタクティシテイが97.5重量%以上のポリプロピレンを全体の35ないし65重量%の割合で製造し、他方の段階において極限粘度が0.6ないし1.2dl/g、アイソタクティシテイが96.5重量%以上のポリプロピレンを全体の65ないし35重量%の割合で製造し、

くは98重量%のポリプロピレンを製造する。極限粘度が上記範囲より小さいものを製造する場合には、衝撃強度の大きいポリオレフィンを得ることはできない。また極限粘度が上記範囲より大きいものを製造する場合には、熔融流動性に優れたポリプロピレンを得ることはできない。さらにアイソタクティシテイが前記範囲より小さいものを製造するときには、剛性、透明性に優れたポリプロピレンを製造することができない。尚、本発明においてアイソタクティシテイ(II)は、沸騰n-ヘプタンの抽出残であり、スラリー重合で製造する場合には、重合溶媒不溶性のポリプロピレンのアイソタクティシテイの値が前記範囲にあればよい。

もう一方の重合段階においては、極限粘度が0.6ないし1.2dl/g、好ましくは0.7ないし1.2dl/gでアイソタクティシテイが96.5重量%以上、好ましくは97.0重量%以上のポリプロピレンを製造する。この段階で製造するポリプロピレンの極限粘度が上記範囲より小さいものを製造する場合には、衝撃強度の大きいポリプロピレンが得られ

全体の極限粘度が1.2ないし7dl/g、分子量分布 $M_w/M_n$ が6ないし20のポリプロピレンを製造することを特徴とするプロピレンの重合方法が提供される。

本発明においては、重合触媒としてチーグラ型触媒が用いられるが、前記に規定する如く、高分子量ポリプロピレンのみならず、低分子量ポリプロピレンにおいても高アイソタクティシテイのものを製造する能力のあるものでなければならない。この点において従来公知の多くの触媒系は使用に適さない。使用可能な触媒系の一つとして特願昭56-181019号開示のものを例示することができる。

プロピレンの重合は二段階に分けて行われ、各段階においてスラリー重合又は気相重合の方式が採用される。とくにスラリー重合の採用が好適である。

重合の一方の段階においては、極限粘度( $\eta$ )が1.8ないし10dl/g、好ましくは2ないし9dl/g、アイソタクティシテイが97.5重量%以上、好まし

くは98重量%のポリプロピレンを製造する。極限粘度が上記範囲より大きいポリプロピレンを製造する場合には、熔融流動性が優れ、熔融強度の大きい加工性良好なポリプロピレンが得られない。さらにアイソタクティシテイが前記範囲より小さいものを製造する場合には、剛性及び透明性の優れたポリプロピレンを製造することはできない。

前記高分子量のポリプロピレンと低分子量のポリプロピレンの製造は順次的に行われ、その順序は任意であるが、高分子量のものを最初の段階で製造した後、低分子量のものを製造する方式を採用する方が重合操作性が優れているので好ましい。

高分子量ポリプロピレン及び低分子量ポリプロピレンの各製造段階においては、また全体の強度物性及び加工性を考慮して全体の極限粘度が1.2ないし7dl/g、とくに1.5ないし6dl/gであつて $M_w/M_n$ (GPCにより測定)が6ないし20、とくに7ないし20となるようにそれぞれの極限粘度を調整することが肝要である。また高分子量重合体と低分子量重合体の製造比率は前者65ないし

35重量部に対し、後者35ないし65重量部、好ましくは前者60ないし40重量部に対し、後者40ないし60重量部(いずれも合計100重量部)である。製造比率がこの範囲をはずれるときには、低分子量重合体が35重量部より少ない場合は、十分な流動性(スパイラルフロー)が得られず、高分子量重合体が35重量部より少ない場合は、十分な溶融弾性が得られない。

本発明によれば、加工性、剛性、透明性、耐衝撃性に優れたポリプロピレンが製造できるので、フィルム、中空成形品、射出成形品などの用途に好適に使用できる。

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1~5、比較例6、7

##### (1) 固体T1触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム4.8kg、デカン25.0ℓおよび2-エチルヘキシアアルコール23.4ℓを130℃で2時間加熱反応を行い、均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸11.1kgを添加し、130

℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ℓ中に1時間に亘つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところで、ジイソブチルフタレート2.7ℓを添加し、これより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後、熱浴過にて固体部を採取し、110℃へヘキサンにて、洗液中の遊離のチタン化合物濃度が0.1mmol/ℓ以下になるまで、充分洗浄する。以上の製造方法により、固体T1触媒成分を得た。

##### (2) 触媒の予備重合処理

ヘキサン18ℓ中にトリエチルアルミニウム2700mmol、ジフェニルジメトキシシラン540mmol、上記固体T1触媒成分をチタン原子換算で270mmolを25℃で添加した後、プロピレン920Nℓを1.5時間かけて添加する。分析によると、前重合量は7.2g/mm-T1であつた。

##### (3) ポリプロピレンの製造方法

直列に連なる2基の連続重合器A、B(容量250ℓ)からなる装置を用いた。重合器Aに上記で予備重合処理された固体T1触媒成分をヘキサンスラリーとしてT1原子換算で0.56mmol/HR、トリエチルアルミニウムをヘキサン溶液として、28mmol/HR、ジフェニルジメトキシシランをヘキサン溶液として2.8mmol/HR及びヘキサンを合計で、27.3ℓ/HRの割合で連続的に導入し、プロピレンを重合器内の圧力が12kg/cm<sup>2</sup>gになるように連続的に送入して、70℃で重合を行つた。また水を連続的に添加することによつて、極限粘度(η)を調節した。重合器Bには、プロピレンとヘキサンとを11ℓ/HRの割合で連続的に送入して、70℃で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつて、極限粘度(η)を調節した。重合器Bより排出されたスラリーを、デカンターで処理して、ポリマーとヘキサン溶媒に分離し、ポリマーの乾燥を行つた。

結果を第1表に示す。

次に該重合物に酸化防止剤、塩酸吸収剤を添加し、押出機によりペレタイズした。そして、この重合物について以下の物性を測定した。

スパイラルフロー(cm): 3オンスの射出成形機を用い、断面が直径4.8mmの半円状の渦巻形の金型により、樹脂温度260℃、射出圧力1次1000kg/cm<sup>2</sup>(5秒間)、2次800kg/cm<sup>2</sup>(5秒間)で射出した時の到達距離を求めた。

溶融張力(g): 東洋精機(株)製メルトテンションスターを用い、溶融温度230℃で溶融し、ノズル(孔径: 2.10mm、長さ: 8.00mm、シリンダー内径9.55mm)より一定速度(ピストン下降速度: 10mm/min)で押出し、ロードセルを介して押出された溶融ストランドを一定速度(100rpm)で回転しているローラー(外径: 5.0cm)で引き取る時に発生する応力を求めた。

降伏点応力(kg/cm<sup>2</sup>): ASTM D 638に準拠し、試料はASTM 4号ダンベルの形状をした厚

み3.2mmの金型を用いて射出成形によつて作成した。

曲げ弾性率( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ): ASTM D 790に準拠し、

試料は厚み3.2mmの金型を用いて射出成形によつて作成した。

熱変形温度( $^{\circ}\text{C}$ ): ASTM D 648に準拠した。

結果を第2表に示した。

#### 比較例 1、2、3

容量250ℓの連続重合器を1基使用した。実施例1～5と同様に、固体T1触媒成分の調製及び触媒の予備処理を行つた。重合器に上記で予備処理された固体T1成分をヘキサンスラリーとして、T1原子換算で0.56mmol/HR、トリエチルアルミニウムをヘキサン溶液として28mmol/HR、ジメトキシシランをヘキサン溶液として2.8mmol/HR及びヘキサンを合計で27.3ℓ/HRの割合で連続的に導入し、プロピレンを重合器内の圧力が、 $12\text{kg}/\text{cm}^2\text{O}$ になるように送入して70 $^{\circ}\text{C}$ で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつ

て極限粘度 $[\eta]$ を調節した。重合器より排出されたスラリーを実施例1～5と同様にして処理して、ポリマーの乾燥を行つた。

結果を第1表に示す。

また諸物性は実施例1～5と同様に測定した。

結果を第2表に示した。

#### 比較例 4、5

直列に連なる2基の連続重合器A、B(容量250ℓ)からなる装置を用いた。重合器Aに三塩化チタン(東邦チタニウム社製TAC-101)を、T1原子換算で218.4mmol/HR、ジエチルモノクロライドをヘキサン溶液として655.2mmol/HR及びヘキサンを合計で27.3ℓ/HRの割合で連続的に導入し、プロピレンを重合器内の圧力が $12\text{kg}/\text{cm}^2\text{O}$ になるように連続的に送入して、70 $^{\circ}\text{C}$ で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつて、極限粘度 $[\eta]$ を調節した。重合器Bには、ヘキサンを11ℓ/HRの割合で連続的に送入し、重合器Bで生成するポリマーの割合が、重

合器A、Bで重成するポリマーの和の35～50wt%となるようにプロピレンを連続的に送入して70 $^{\circ}\text{C}$ で重合を行つた。また、水を連続的に添加することによつて、極限粘度 $[\eta]$ を調節した。重合器Bより排出されたスラリーを、実施例1～5と同様に処理して、ポリマーの乾燥を行つた。

結果を第1表に示す。

また、諸物性は実施例1～5と同様に測定した。

結果を第2表に示した。

第 1 表

	A			B			A + B		
	( $\eta$ ) dl/g	II wt%	生成量 wt%	( $\eta$ ) dl/g	II wt%	生成量 wt%	( $\eta$ ) dl/g	II wt%	Mw/Mn
実施例 1	2.10	98.6	63	0.80	96.9	37	1.62	97.9	8.0
" 2	7.28	99.4	55	1.12	97.6	45	4.49	98.5	10.5
" 3	7.14	99.5	53	0.82	96.9	47	4.17	98.5	11.2
" 4	4.90	99.6	54	0.92	97.0	46	3.07	97.8	10.5
" 5	4.04	99.5	58	1.08	97.2	42	2.81	98.1	8.9
比較例 1							2.89	99.1	4.5
" 2							1.57	97.4	4.8
" 3							4.15	99.2	4.4
" 4	7.21	96.8	52	0.91	93.8	48	4.18	95.7	10.8
" 5	4.72	96.7	55	1.08	96.0	45	3.09	96.0	9.7
" 6	4.71	99.6	86	0.98	96.9	14	4.19	98.7	7.1
" 7	4.08	99.7	53	1.97	98.8	47	3.09	98.0	7.7

第 2 表

	( $\eta$ ) dl/g	スパイラルフロー cm	溶融弾性 g	降伏点応力 kg/cm <sup>2</sup>	曲げ弾性率 kg/cm <sup>2</sup>	熱変形温度 °C
実施例 1	1.62	125	0.9	387	23200	134
" 2	4.49	65	13.0	392	23800	123
" 3	4.17	68	8.4	396	24200	124
" 4	3.07	78	4.4	399	25800	127
" 5	2.81	76	3.7	382	22700	127
比較例 1	2.89	50	3.0	350	19200	123
" 2	1.57	94	0.5	358	20200	130
" 3	4.15	30	6.0	340	18300	115
" 4	4.18	67	8.5	357	20700	116
" 5	3.09	75	4.6	375	21800	120
" 6	4.19	42	7.8	363	20200	120
" 7	3.09	62	3.3	365	21000	122